

12'

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208821

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C08L 79/04
B05D 7/24
B05D 7/24
C08G 73/06
C08L 79/00
C09D179/00

(21)Application number : 08-013906

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 30.01.1996

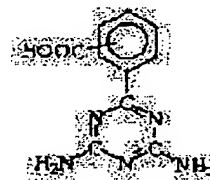
(72)Inventor : OBAYASHI RYOICHI
YAMASHITA TAKESHI
KOSHIZAWA SHUICHI

(54) COMPOSITION FOR WATER-BASE COATING MATERIAL, AND WATER-BASE COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. for water-base coating material excellent in water resistance, hardness, processibility, etc., by compounding a specific amino resin with a water-base resin having groups reactive therewith.

SOLUTION: This compsn. contains 10-80 pts.wt. amino resin and 20-90 pts.wt. water-base resin having groups reactive therewith. The amino resin is obtd. by condensing 2-, 3-, or 4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)benzoic acid with an aldehyde compd. and simultaneously etherifying with a monohydric alcohol compd. The water-base resin is pref. a hydroxylated carboxylic acid resin having both hydroxyl and carboxyl groups and having an acid value of about 10-200 and a hydroxyl value of about 5-250.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

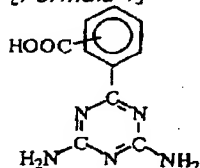
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Structure expression [I]

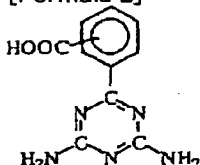
[Formula 1]



2-, 3-, or 4 come out of and shown -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Constituent for water paints characterized by containing the amino resin (A) which has the structure which becomes benzo ***** acid, and the aquosity resin (B) containing the base which has this amino resin (A) and reactivity.

[Claim 2] Structure expression [I]

[Formula 2]



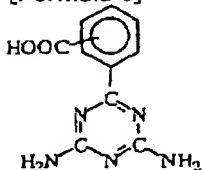
2-, 3-, or 4 come out of and shown -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Constituent for water paints characterized by containing 10 of the amino resin (A) which has the structure which becomes benzo ***** acid - 80 weight section, and 20 - 90 weight section of the aquosity resin (B) containing the base which has this amino resin (A) and reactivity.

[Claim 3] The constituent for water paints according to claim 1 or 2 whose hydroxyl value the acid numbers in which the above mentioned aquosity resin (B) containing the base which has amino resin (A) and reactivity had the hydroxyl group and the carboxylic-acid machine simulataneously are about 10 - about 200 within the limits, and is moreover the aquosity resin of about 5 - about 250 within the limits.

[Claim 4] 2-, above mentioned 3-, or above mentioned 4 -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Acidly benzo *****] the amino resin (A) which has the becoming structure These 2-, 3-, or 4 -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Acidly [benzo *****] Amino compound which has the becoming structure (a), The constituent for water paints according to claim 1 to 3 which is what carries out a etherification reaction with a monohydric alcohol compound (c), and is obtained at the same time it carries out the addition condensation of the aldehyde compound (b).

[Claim 5] Structure expression [I]

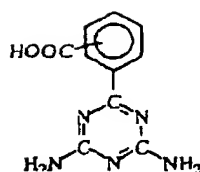
[Formula 3]



2-, 3-, or 4 come out of and shown -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Water paint characterized by containing the amino resin (A) which has the structure which becomes benzo ***** acid, and the aquosity resin (B) containing the base which has this amino resin (A) and reactivity.

[Claim 6] Structure expression [I]

[Formula 4]



2-, 3-, or 4 come out of and shown -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Water paint characterized by containing 10 of the amino resin (A) which has the structure which becomes benzo ***** acid - 80 weight section, and 20 - 90 weight section of the aquosity resin (B) containing the base which has this amino resin (A) and reactivity.

[Claim 7] The water paint according to claim 5 or 6 whose hydroxyl value the acid numbers in which the above mentioned aquosity resin (B) containing the base which has amino resin (A) and reactivity had the hydroxyl group and the carboxylic-acid machine simulataneously are about 10 - about 200 within the limits, and is moreover the aquosity resin of about 5 - about 250 domain.

[Claim 8] 2-, above mentioned 3-, or above mentioned 4 -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Acidly benzo *****] the amino resin (A) which has the becoming structure These 2-, 3-, or 4 -(4, 6-diamino-1,3,5-triazine-2-****)- Acidly [benzo *****] Amino compound which has the becoming structure (a). The water paint according to claim 5 to 7 which is what carries out a etherification reaction with a monohydric alcohol compound (c), and is obtained at the same time it carries out the addition condensation of the aldehyde compound (b).

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208821

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/04	L R C		C 0 8 L 79/04	L R C
B 0 5 D 7/24	3 0 1		B 0 5 D 7/24	3 0 1 C
	3 0 2			3 0 2 S
C 0 8 G 73/06	N T E		C 0 8 G 73/06	N T E
C 0 8 L 79/00			C 0 8 L 79/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-13906

(22) 出願日 平成8年(1996)1月30日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 尾林 良一

大阪府大阪狭山市東池尻3-883-8

(72) 発明者 山下 武士

兵庫県三田市富士が丘三丁目7-9

(72) 発明者 越沢 秀一

埼玉県川口市飯塚3-3-1-30

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性塗料用組成物ないしは水性塗料

(57) 【要約】

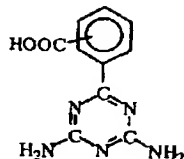
【課題】 硬化性にも優れるし、加えて、耐水性、硬度ならびに加工性などにも優れるという、極めて実用性の高い水性塗料用組成物ならびに水性塗料を提供しようとするところにある。

【解決手段】 それぞれ、ベース樹脂成分としての水性樹脂中の、たとえば、水酸基とカルボン酸基とかの、他方の硬化剤成分としての、斬新なる構造を有する特定のアミノ樹脂と反応性を有する基と、該アミノ樹脂硬化剤中のアミノ基との間での反応を通して、叙上のような卓越した効果が発現される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式【I】

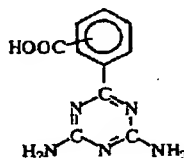
【化1】



で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物。

【請求項2】 構造式【I】

【化2】



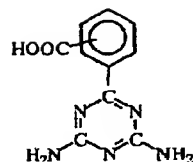
で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）の10～80重量部と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）の20～90重量部とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物。

【請求項3】 前記した、アミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）が、水酸基とカルボン酸基とを併有した、酸価が約10～約200なる範囲内であり、しかも、水酸基価が約5～約250なる範囲内の水性樹脂である、請求項1または2に記載の水性塗料用組成物。

【請求項4】 前記した、2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）が、これらの2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物（a）と、アルデヒド化合物（b）とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物（c）とエーテル化反応せしめて得られるものである、請求項1～3のいずれかに記載の水性塗料用組成物。

【請求項5】 構造式【I】

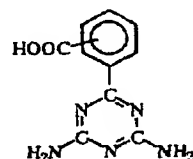
【化3】



で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することを特徴とする、水性塗料。

【請求項6】 構造式【I】

【化4】



で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）の10～80重量部と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）の20～90重量部とを含有することを特徴とする、水性塗料。

【請求項7】 前記した、アミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）が、水酸基とカルボン酸基とを併有した酸価が約10～約200なる範囲内であり、しかも、水酸基価が約5～約250なる範囲内の水性樹脂である、請求項5または6に記載の水性塗料。

【請求項8】 前記した、2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）が、これらの2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物（a）と、アルデヒド化合物（b）とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物（c）とエーテル化反応せしめて得られるものである、請求項5～7のいずれかに記載の水性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有する、特定のアミノ樹脂と、此のアミノ樹脂と反応性を有する基を含む水性樹脂とを含有することから成る水性塗料用組成物ならびに水性塗料に関し、とりわけ、耐水性、硬度ならびに加工性などに優れた性質を有するという、極めて実用性の高い水性塗料用組成物ならびに水性塗料に

関する。

【0002】

【従来の技術】これまでも、主として、環境保護などの観点から、たとえば、塗装工程中に排出される有機溶剤の削減化が要求されており、そのために、従来の溶剤型塗料から、水性塗料への変換が急ピッチで為されつつある。

【0003】ところで、かかる水性塗料、就中、水溶性塗料に用いられる架橋剤としては、メチル化アミノ樹脂が、一般的である。

【0004】また、非水溶性のアルキルエーテル化アミノ樹脂の水溶性化手法としては、たとえば、米国特許第3,464,946号および米国特許3,444,114号明細書などに開示されているような、オキシカルボン酸のみを用いるという方法がある。

【0005】しかしながら、この種の架橋剤を用いるという限りは、どうしても、耐水性、加工性ならびに硬度などが不十分であるという処から、満足すべき性能を持った、極めて実用性の高い塗料を、ひいては、皮膜（硬化塗膜）を得るということが出来ない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来型技術に従う限り、水性塗料は劣るか、水性塗料用組成物への展開には、自ずと制限があるということである。

【0007】しかるに、本発明者らは、こうした水性塗料用組成物、とりわけ、水性塗料に要求される塗膜諸性能の向上化のためには、架橋剤として、斬新なるアミノ樹脂を開発するべきであるということを痛感し、早速ながら、研究に着手した。

【0008】したがって、本発明が解決しようとする課題は、基本的には、硬化性にも優れるし、加えて、とりわけ、耐水性、加工性ならびに硬度などにも優れるという、極めて有用性の高い、新規アミノ樹脂を、必須の架橋剤成分として含有することから成る、水性塗料用組成物ならびに水性塗料を提供するというにある。

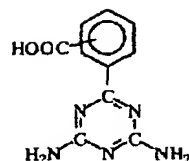
【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、前述したような従来型技術における未解決課題に対する抜本的な解決策を講ずると同時に、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、2-、3-もしくは4-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するという、特定のアミノ樹脂が、望ましい水溶性物ないしは水分散化物を与えるということを見出すに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【0010】すなわち、本発明は、基本的には、それぞれ、構造式【I】

【0011】

【化5】



【0012】で示される2-、3-もしくは4-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）と、アミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することから成る、水性塗料組成物を提供しようとするものであるし、

【0013】併せて、上掲したような構造式【I】で示される2-、3-もしくは4-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）と、アミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することから成る、水性塗料をも提供しようとするものである。

【0014】そして、具体的には、前掲したような構造式【I】で示される、これらの2-、3-もしくは4-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドを単独で以て、これを、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびグリオキザールよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアルデヒド化合物（b）と付加縮合せしめると同時に、1価アルコール（c）でエーテル化せしめるということによって得られるアミノ樹脂（A）と；

【0015】あるいは此等の2-、3-もしくは4-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスビログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の混合アミノ基含有化合物

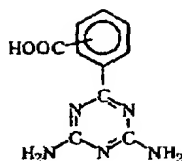
（a）と、上掲したようなアルデヒド化合物（b）とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール（c）でエーテル化せしめるということによって得られるアミノ樹脂（A）と、該アミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することから成る、それぞれ、水性塗料用組成物ならびに水性塗料を提供しようとするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、それぞれ、構造式【I】

【0017】

【化6】



【0018】で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することから成る、水性塗料用組成物を請求しているというものであるし、

【0019】上掲したような構造式【I】で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）の10～80重量部と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）の20～90重量部とを含有することから成る、水性塗料用組成物を請求しているというものであるし、

【0020】併せて、前記した、アミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）として、特に、水酸基とカルボン酸基とを併有した、酸価が約10～約200なる範囲内であり、しかも、水酸基価が約5～約250なる範囲内の水性樹脂を用いることから成る、水性塗料用組成物を請求しているというものであるし、

【0021】併せて亦、前記した、2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）として、特に、これらの2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物（a）と、アルデヒド化合物（b）とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物（c）とエーテル化反応せしめて得られるものを用いることから成る、水性塗料用組成物を請求しているというものであるし、

【0022】また、本発明は、それぞれ、前掲したような構造式【I】で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することから成る、水性塗料をも請求しているというものであるし、

【0023】前掲したような構造式【I】で示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）の10～80重量部と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）の20～90重量部とを含有することとを特徴と

する、水性塗料をも請求しているというものであるし、【0024】併せて、前記した、アミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）として、特に、水酸基とカルボン酸基とを併有した酸価が約10～約200なる範囲内であり、しかも、水酸基価が約5～約250なる範囲の水性樹脂を用いることから成る、水性塗料をも請求しているというものであるし、

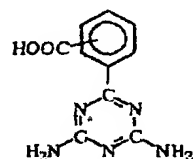
【0025】併せて亦、前記した、2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）として、特に、これらの2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物（a）と、アルデヒド化合物（b）とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物（c）とエーテル化反応せしめて得られるものを用いることから成る、水性塗料をも請求しているというものである。

【0026】以下に、本発明の構成について、詳しく、説明することにする。

【0027】まず、ここにおいて、前記したアミノ基化合物（a）とは、たとえば、次のような構造式【I】

【0028】

【化7】



【0029】で以て示される2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドを指称し、あるいは此等の2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物を指称するというものである。

【0030】就中、上掲したような構造式【I】で示される、これらの2-、3-もしくは4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドという化合物についてではあるが、上記したアミノ基含有化合物の合成時における単離が行ない易いという処から、2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドが、好ましく使用される。

【0031】また、架橋性などの面からも、此の2-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドを単独で以て使用するか、

あるいは此の2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物の形で以て使用される。

【0032】次いで、本発明において使用される、前記したアルデヒド化合物(b)とは、主として、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびグリオキザールよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物を指称するというものである。

【0033】当該アルデヒド化合物(b)なる成分も亦、コストならびに反応性などの面から、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドまたはグリオキザールが、単独で以て、あるいは其れらの併用の形で以て、好ましく使用される。

【0034】本発明において使用される、前記した1価アルコール(c)は、主として、アミノ基を有する化合物(アミノ基含有化合物)と、アルデヒド基を有する化合物(アルデヒド化合物)とからの反応生成物を安定化せしめるというために必要なものであり、

【0035】それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソ(iso-)プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブタノール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコールもしくはラウリルアルコール、

【0036】またはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルもしくはエチレングリコールモノブチルエーテルあるいはアリルアルコールなどであるが、それらのいずれもが、通常は、単独で以て、あるいは併用の形で以て使用される。

【0037】就中、反応性、コストならびに得られるアミノ樹脂の架橋性などの面でも、メチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコールおよび/またはイソプロピルアルコールが、特に望ましく使用される。

【0038】本発明に係る、それぞれ、水性塗料用組成物あるいは水性塗料を構成している、一必須成分たる、前記したアミノ樹脂(A)を調製するには、公知慣用の種々の製造方法を利用し採用することが出来る。

【0039】すなわち、たとえば、1価アルコール(c)に、アルデヒド化合物(b)を加えた形の溶液に対して、さらに、アミノ基含有化合物(a)を、酸性触媒の存在下において、約40~約120℃なる温度で、約20~約180分間のあいだ反応せしめ、縮合反応な

らびにエーテル化反応を、同時に行なうというようにしてもよい。

【0040】あるいは、1価アルコール(c)に、アルデヒド化合物(b)を加えた形の溶液に、まず、メラミンまたはベンゾグアナミンを加え、縮合反応およびエーテル化反応の途中で、此の2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを加えるというようにしてもよい。

【0041】本発明において用いられる、当該アミノ樹脂(A)は、粘度および分子量、ならびにアルコールあるいは炭化水素溶剤などによるトレランスなどによりチェックされ、所望のスペック値に達した時点で以て、反応を終了させるようにするのがよい。

【0042】上述したようにして調製された当該アミノ樹脂(A)は、そのままの状態でも利用し適用することが出来るけれども、通常は、残存する多量の未反応低級アルコール分や、当該アミノ樹脂の合成時あるいは水性化の際において用いている各種の有機溶剤などを除去せしめるという目的で以て、まず、加熱操作あるいは減圧蒸留などの公知慣用の手段により、これらの、いわゆる除去成分を、水と共に沸除去せしめ、次いで、水と容易に混和し得る有機溶剤を併用するということによって、安定なる、当該アミノ樹脂(A)の水溶液を得ることが可能であるし、かくして得られるアミノ樹脂水溶液を利用し適用することも出来る。

【0043】このような有機溶剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、C₁~C₄なる低級アルコール；またはエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルもしくはプロピレングリコールモノブチルエーテルの如き、各種の各種エーテル類；あるいはアセトンまたはメチルエチルケトンの如き、各種のケトン類などである。

【0044】勿論、前記した、C₁~C₄なる低級アルコールという、いわゆる1価アルコール化合物(c)のうちで、エーテル化に関与しないような、余分のC₁~C₄なる低級アルコールの存在も、斯かる水性化にとっては、効果的ではあるけれども、上記した水と容易に混和し得るような有機溶剤とを併用するということにすればよく、このようにすることによって、かかる水性化を、一層、好ましく行なうことが出来る。

【0045】また、上述のようにして調製された当該アミノ樹脂(A)は、当該アミノ樹脂(A)が、特に、カルボキシル基の導入された形のものであるというような場合には、次いで、当該樹脂(A)に、水を加えて水性化せしめるということによって、塗料化に際して好都合な形の、目的とする水性化アミノ樹脂と為すことも出来る。

【0046】なお、斯かる水性化に際して、当該アミノ

樹脂(A)中に導入されたカルボキシル基を、アルカリ物質により中和せしめたりするようにしてもよいし、あるいは斯かる中和処理を省略するということにてもよいことは、勿論である。

【0047】公知慣用の種々の方法により、当該アミノ樹脂(A)中に導入されたカルボキシル基を、アルカリ物質により中和せしめるということにより、水と容易に混和し得る有機溶剤の代わりに、水を加えた形で水性化をも行なうということが出来る。

【0048】水性化の方法としては、得られたアミノ樹脂に、攪拌しながら、水を徐々に滴下して行って、転相乳化せしめるということにてもよいし、よく攪拌されている水中へ、得られたアミノ樹脂を、徐々に滴下せしめるということにてもよい。

【0049】通常は、得られたアミノ樹脂を、約60℃以下の温度において、高速攪拌しながら、水を徐々に滴下して行って転相乳化せしめるというような方法によるのが望ましい。

【0050】水性化に当たっては、勿論、公知慣用の種々のホモキサーまたはホモジナイザーなどによる、機械的な剪断力を与えるというような方法を併用することも出来、そうした場合には、安定なる水性アミノ樹脂を得る上で、特に望ましい処である。

【0051】さらに、斯かる水性化に当たり、超音波を作用せしめるというような方法も、望ましい方法の一つである。また、得られたアミノ樹脂を水性化せしめるに際して、あらかじめ、前記アミノ樹脂(A)に、水と容易に混和し得る有機溶剤を併用するということは、安定なるアミノ樹脂水性液を得る上で、一層、望ましい方法であると言える。

【0052】かくして得られる、水性化されたアミノ樹脂は、水により、無限大に希釈が可能なるものである。

【0053】本発明において使用されるアミノ樹脂(A)の使用量としては、得られる水性塗料用組成物を基準として、約10～約80重量%なる範囲内が適切であるし、好ましくは、20～60重量%なる範囲内が適切である。

【0054】約10重量%未満というような場合には、どうしても、架橋密度が大きくなるという結果、塗膜の、とりわけ、耐水性ならびに硬度などが劣り易くなるし、一方、約70重量部を超えて余りに多くなるという場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、可撓性などが低下し易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0055】本発明に係るおける、それぞれ、水性塗料用組成物あるいは水性塗料を構成している、一必須成分たる、前述したようなアミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含むという、前記した水性樹脂(B)として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、その固形分酸価が約10～約200なる範囲内であり、しかも、固形分水酸基価が約5～約250なる範囲の、種々の水

酸基含有カルボン酸樹脂などである。

【0056】したがって、水溶性樹脂として公知慣用の水酸基含有カルボン酸樹脂などは、そのいずれもが使用出来るけれども、そうした水酸基含有カルボン酸樹脂として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、下記するような、それぞれ、(1)、(2)または(3)という、典型的なる方法によって得られる形の、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂またはエポキシ樹脂などを、公知慣用の、いわゆる揮発性塩基で以て中和せしめた形のものなどである。

【0057】(1) エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールもしくはトリエチレングリコールの如き、各種の2価アルコール；またはトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリットもしくはジグリセリンの如き、2価以上の、各種のアルコールなどをアルコール成分とし、

【0058】(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、(無水)ハイミック酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)トリメリット酸、メチレンジクロヘキセントリカルボン酸(無水物)または(無水)ピロメリット酸の如き、各種の多価カルボン酸ないしは其れらの無水物を、酸成分として、

【0059】あるいは必要に応じて併用するような、安息香酸やtert-ブチル安息香酸などの一塩基酸をも酸成分として、縮合せしめるということにより得られる形のオイルフリー・ポリエステル樹脂などをはじめ、さらには、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、桐油、サフラワー油、大豆油、アマニ油、トール油またはヤシ油などのような油成分、あるいは其れらの脂肪酸類のうちの1種ないしは2種以上の混合物である油脂成分を、上掲した酸成分およびアルコール成分に加えての、都合、三成分の反応を通して得られる形のアルキッド樹脂などであるし、

【0060】さらには亦、重合性不飽和二重結合を有するポリエステル樹脂に対して、ビニル系樹脂、就中、アクリル樹脂をグラフト化重合せしめることによって、いわゆるグラフト変性化せしめた形の、いわゆるグラフト変性ポリエステル樹脂などであるし、

【0061】(2) β-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートもしくはβ-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートの如き、各種の水酸基含有ビニル系モノマーとを、(メタ)アクリル

酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如き、各種のカルボキシル基含有ビニル系モノマーとを、主体的に用いて、

【0062】さらには、これらの上掲の各モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとして特に代表的なる、たとえば、(メタ)アクリル酸エチル〔エチル(メタ)アクリレート〕、(メタ)アクリル酸ブチル〔ブチル(メタ)アクリレート〕、アクリル酸2-エチルヘキシル〔2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート〕、アクリル酸シクロヘキシル〔シクロヘキシル(メタ)アクリレート〕もしくはメタクリル酸メチルの如き、各種の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；

【0063】N-(メトキシメチル)アクリルアミド、N-(イソブトキシメチル)アクリルアミドもしくはN-(ブトキシメチル)アクリルアミドの如き、各種のN-アルコキシアルキル置換アミド含有ビニル系モノマー；スチレン、ビニルトルエンもしくは α -メチルスチレンの如き、各種の芳香族ビニル系モノマーなどをも用いて、

【0064】これらを共重合せしめるということによって得られる、大約5,000以上の、好ましくは、約5,000~約30,000なる範囲内の数平均分子量を有するビニル系共重合体、就中、アクリル樹脂などであるし、

【0065】(3) ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジ- β -メチルジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、ノボラック・グリシジルエーテルもしくはビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルの如き、各種のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂に、

【0066】(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、(無水)トリメリット酸もしくは(無水)ピロメリット酸の如き、各種の多価カルボン酸類を付加反応せしめるということによって得られる、大約500以上の、好ましくは、約500~約5,000なる範囲内の数平均分子量を有するエポキシ樹脂などである。

【0067】これらの種々のタイプの水酸基含有カルボン酸樹脂を水性化せしめるために必要とされる、いわゆる揮発性塩基として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、モノエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンもしくはモルホリンの如き、各種の有機アミンなどである。

【0068】そして、当該揮発性塩基の使用量としては、通常、水酸基含有カルボン酸樹脂のカルボン酸を、少なくとも部分的に中和せしめるに足る量であればよいことは、勿論である。

【0069】本発明において用いられる、前述したアミ

ノ樹脂(A)と反応性を有する基を含むという、当該水性樹脂(B)は、その固形分酸価が約10~200なる範囲内であり、しかも、その固形分水酸基価が約5~約250なる範囲内の樹脂が適切であり、それぞれ、上記酸価が約10未満であるというような場合には、どうしても、水性化が劣り易くなるし、一方、約250を超えて余りに高くなるというような場合には、どうしても、耐水性が劣り易くなるし、

【0070】他方の上記水酸基価が約5未満であるというような場合には、どうしても、架橋密度が低くなり、ひいては、得られる塗膜の、とりわけ、硬度ならびに耐水性などが劣り易くなるし、一方、250を超えて余りに高くなるというような場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、可撓性などが劣り易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0071】アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含むという、当該水性樹脂の使用量としては、得られる水性塗料用組成物を基準として、約20~約90重量%範囲内が、好ましくは、30~85重量%なる範囲内が適切である。

【0072】約20重量%未満であるというような場合には、塗膜の、とりわけ、可撓性などが劣り易くなるし、一方、約85重量%を超えて余りに高くなるというような場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、硬度などが低下し易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0073】本発明に係る水性塗料用組成物；ならびに、たとえば、前述したようにして調製される、いわゆる水性化アミノ樹脂をも含有している形の水性塗料には、必要に応じて、さらに、いわゆる硬化助剤たる、アミン類でブロック化せしめた形の酸触媒として特に代表的なる、たとえば、p-トルエンベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸またはジニルナフタレンジスルホン酸などを、樹脂固形分100重量部に対して、約0.1~約1重量部なる範囲内で添加することが出来、このようにすることによって塗料化せしめるというようにすればよい。

【0074】また、同様に、たとえば、レベリング剤；消泡剤；あるいは潤滑剤のような、公知慣用の種々の添加剤類などを添加せしめるということも出来る。さらには亦、顔料類を練肉して塗料化せしめるということも出来る。

【0075】本発明に係る、それぞれ、水性塗料用組成物ならびに水性塗料は、たとえば、浸漬法、刷毛塗り法、スプレー塗装法またはローラー塗装法などのような、公知慣用の種々の方法により塗装することが出来るし、その際に用いられる、いわゆる被塗物基材として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、木、紙、繊維、プラスチック、セラミックス、無機質セメント基材、鉄または非鉄金属などの各種の基材などであるが、

こうした種々の基材の表面に塗装されて、優れた諸性能を付与せしめるということが出来る。

【0076】また、本発明に係る、それぞれ、水性塗料用組成物ならびに水性塗料は、共に、通常、約100～約250℃なる温度で、5秒間から約30分間という加熱条件で焼き付けを行なうということにより、諸性能に優れた硬化塗膜を形成化せしめることが出来る。

【0077】

【実施例】次に、本発明を、製造例、比較製造例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明をすることにするが、本発明の技術的思想を逸脱しない限り、本発明は、決して、これらの例示例のみに、限定されるというものではない。以下において、部および％は、特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【0078】製造例1〔2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの調製例〕

冷却管、温度計および攪拌装置を備えた、ガラス製の反応容器に、水酸化カリウムの28部を、50℃で以て、1,300部のジメチルスルホキシドに溶解せしめると共に、この溶液に、フクロニトリルの128部およびジシアンジアミドの84部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、3時間のあいだ加熱せしめてから、水の225部をも仕込み、ここに生成したベンゾニトリルグアナミンを吸引濾過せしめた。

【0079】次いで、かくして得られた、此のベンゾニトリルグアナミンを、水の1,200部およびメタノール1,200部を用いて洗浄せしめ、100℃で以て乾燥せしめた。

【0080】このようにして生成した、207部のベンゾニトリルグアナミンを、1,300部のジメチルスルホキシドに溶解させ、メチルスルホン酸の2部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、5時間のあいだ加熱せしめたのち、水の225部を加えて、ここに生成した安息香酸グアナミンを吸引濾過せしめた。

【0081】しかるのち、水の1,200部およびメタノールの1,200部を用いて洗浄せしめ、100℃で以て乾燥せしめた処、融点が250℃なる2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの224部が得られた。

【0082】製造例2〔アミノ樹脂(A)の調製例〕
水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの231部と、「コーエイホルミットB」〔広栄化学工業(株)製の、ヘミホルマール溶液の商品名であって、ホルムアルデヒド/n-ブタノール/水=4/5/1(重量部比)なる組成のもの〕の240部と、n-ブタノールの210部とを仕込み、攪拌しながら加熱して、反応温度を90℃にするべく昇温した

処、同温度に到達してから、10分間で以て、反応溶液は均一となった。

【0083】さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、3時間のあいだ反応を行なったのち、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、n-ブタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)において、不揮発分が70%となるまで留去せしめ、エチレングリコールモノブチルエーテルの55.0部で希釈せしめた。

【0084】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が60.5%なる、目的とする樹脂の溶液を得た。

【0085】此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度(以下同様)はW-Xであったし、ガードナー法による色数(以下同様)は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-1)と略記する。

【0086】製造例3(同上)

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの231部、92%ホルムアルデヒドの97.8部およびメタノールの320部を仕込み、攪拌しながら加熱して、反応温度を70℃にするべく昇温した。

【0087】温度が此の70℃に到達してから10分後にして、反応溶液は均一となった。さらに、3時間のあいだ、此の温度で反応を継続させてから、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)で、不揮発分が98%となるまで留去せしめたのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの149.3部で希釈せしめた。

【0088】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が60.3%なる、淡黄色の目的樹脂の溶液を得た。此の樹脂溶液の、粘度はG-Hで、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-2)と略記する。

【0089】製造例4(同上)

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの69.3部およびメラミンの88.2部と、「コーエイホルミットB」の352部と、n-ブタノールの210部とを仕込み、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を90℃にするべく昇温して、同温度に到達後、10分間で以て、反応溶液は均一となった。

【0090】さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、3時間のあいだ反応を行なって、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムア

ルデヒド、*n*-ブタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)で、不揮発分が70%となるまで留去せしめたのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの40.0部で希釈せしめた。

【0091】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が60.1%なる、目的とする樹脂の溶液を得た。

【0092】此の樹脂溶液の、粘度はS-Tで、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-3)と略記する。

【0093】製造例5(同上)

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの80.8部およびメラミン81.9部と、92%ホルムアルデヒドの161.4部およびメタノールの320部とを仕込んで、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を70℃にするべく昇温した。

【0094】温度が70℃に到達してから10分後にして、反応溶液は均一となった。さらに、3時間のあいだ、此の温度で反応を継続させてから、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)で、不揮発分が97%となるまで留去せしめたのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの120.8部で希釈せしめた。

【0095】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が60.8%なる、淡黄色の目的樹脂の溶液を得た。此の樹脂溶液の、それぞれ、粘度はJ-Kであり、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂(A-4)と略記する。

【0096】製造例6(同上)

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの69.3部と、ベンゾグアナミンの130.9部と、「コーエイホルミットB」の240部と、*n*-ブタノールの210部とを仕込んで、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を90℃にするべく昇温して、同温度に到達後10分にして、反応溶液は均一となった。

【0097】さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、4時間のあいだ反応を行なって、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、*n*-ブタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)で、不揮発分が70%となるまで留去せしめた。

【0098】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの47.0部で希釈せしめ、析出した塩類を濾別

せしめるということによって、不揮発分が60.3%で、粘度がO-Pで、かつ、色数が1以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂(A-5)と略記する。

【0099】製造例7(同上)

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、製造例1で得られた2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの80.9部およびベンゾグアナミン121.6部と、92%ホルムアルデヒドの97.8部およびメタノールの320部とを仕込み、ジメチルエタノールアミンにより、pHを6.5に調整せしめ、攪拌しながら加熱して、反応温度を90℃にするべく昇温をし、同温度に到達後10分にして、反応溶液は均一となった。

【0100】70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。その後は、ジメチルエタノールアミンにより、pHを8.0に調整せしめ、減圧下で、不揮発分が98%となるまで、メタノール、ホルムアルデヒドおよび水を留去せしめた。

【0101】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの120.1部で希釈せしめ、析出した塩類を濾別せしめた後、不揮発分が60.3%で、粘度がG-Hで、かつ、色数が1以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂(A-6)と略記する。

【0102】比較製造例1(ブチル化メラミン樹脂の調製例)

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、メラミンの126部、「コーエイホルミットB」の374部および*n*-ブタノールの257部を仕込んで、50%磷酸により、pHを6.0に調整せしめ、攪拌しながら加熱して行き、反応温度としての90℃にまで昇温した。

【0103】此の90℃に到達してから、10分間でいて、反応溶液は均一となった。さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、6時間のあいだ反応を行なって、未反応ホルムアルデヒド、*n*-ブタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)で、不揮発分が70%となるまで留去せしめ、エチレングリコールモノブチルエーテルの44.5部で希釈せしめるということにより、不揮発分が60.3%で、粘度がR-Sで、かつ、色数が1以下という、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをブチル化メラミン樹脂(x-1)と略記する。

【0104】比較製造例2(メチル化メラミン樹脂の調製例)

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、メラミンの126部と、92%ホルムアルデヒドの195.6部およびメタノールの384部とを仕込み、5*N*-水酸化ナトリウムにより、pHを10.0に調整せしめ、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を70℃

にするべく昇温をし、同温度に到達後、10分間で以て、反応溶液は均一となった。

【0105】此の温度に、2時間のあいだ維持して、メチロール化反応を行なってから、50%硫酸により、pHを3.0に調整せしめ、70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。その後は、pHを7.0に調整せしめてから、減圧下で、メタノール、ホルムアルデヒドおよび水を溜去せしめた。

【0106】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの120.0部で希釈せしめ、析出した塩類を分別せしめるということによって、不揮発分が60.3%で、粘度がH-Iで、かつ、色数が1以下なる、メチル化メラミン樹脂を得た。以下、これをメチル化メラミン樹脂(x-2)と略記する。

【0107】比較製造例3(ブチル化ベンゾグアナミン樹脂の調製例)

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、ベンゾグアナミンの187部と、「コーエイホルミットB」の225部と、n-ブタノールの184部とを仕込んで、50%磷酸により、pHを6.0に調整せしめてから、攪拌しながら加熱して行つて、反応温度を90℃にするべく昇温をし、同温度に到達後、10分間で以て、反応溶液は均一となった。

【0108】さらに、1時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、6時間のあいだ反応を行なつて、未反応ホルムアルデヒド、n-ブタノールおよび水を、減圧下(80mm水・銀)で、不揮発分が70%となるまで溜去せしめ、エチレングリコールモノブチルエーテルの44.5部で希釈せしめ、析出した塩類を分別せしめるということによって、不揮発分が60.3%で、粘度がM-Nで、かつ、色数が1以下なる、ブチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをブチル化ベンゾグアナミン樹脂(x-3)と略記する。

【0109】比較製造例4(メチル化ベンゾグアナミン樹脂の調製例)

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、メタノールの320.0部、80%パラホルムアルデヒドの187.5部およびベンゾグアナミンの187.0部を仕込んでから、5N-水酸化ナトリウムで以て、pHを10.0に調整せしめて、70℃にまで昇温した。

【0110】此の温度に、2時間のあいだ維持して、メチロール化反応を行なつてから、50%硫酸で以て、pHを3.0に調整せしめ、70℃で、4時間に及ぶエーテル化反応を行なった。しかるのち、5N-水酸化ナトリウムで以て、pHを7.0に調整せしめてから、減圧下で、メタノール、ホルムアルデヒドおよび水を溜去せしめた。

【0111】最後に、エチレングリコールモノブチルエ

ーテルの124.0部により希釈せしめ、析出した塩類を分別せしめるということによって、不揮発分が60.3%で、粘度がE-Fで、かつ、色数が1以下なる、メチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをメチル化ベンゾグアナミン樹脂(x-4)と略記する。

【0112】製造例8(水性アクリル樹脂の調製例)

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下槽を備えた反応容器に、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルの450部を仕込んで、120℃にまで昇温した。

【0113】此の温度を保持しつつ、滴下槽から、アクリル酸エチルの87.0部、アクリル酸n-ブチルの87.0部、スチレンの75.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの30.0部およびアクリル酸の21.0部と、過酸化ベンゾイルの18.0部とからなる混合物を、4時間かけて連続滴下した。

【0114】滴下終了の1時間後に、ジ-tert-ブチルパーオキシドの3.0部を添加して、さらに、2時間のあいだ反応を続行せしめた。次いで、かくして得られた樹脂溶液より、減圧下で、380.0部の溶剤を溜去せしめてから、N,N-ジメチルエタノールアミンの20.0部で以て中和せしめた。

【0115】引き続き、水の210.0部で希釈せしめるということによって、不揮発分が50.6%で、かつ、酸価が26.5なる、アクリル樹脂の水溶液を得た。以下、これをアクリル樹脂(B-1)と略記する。

【0116】製造例9(水性ポリエステル樹脂の調製例)

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管、精溜管およびデカンターを備えた反応容器に、無水トリメリット酸の92.2部、無水フタル酸の79.9部、アジピン酸の26.3部およびネオペンチルグリコールの187.2部を仕込んで、160℃にまで加熱して、内容を溶融せしめた。

【0117】160℃に達してから、縮合水を系外に除去しながら、2時間をかけて、190℃にまで昇温させた。さらに、同温度で、反応を続行せしめ、酸価が53.0となった処で、160℃にまで冷却して、エチレングリコールモノブチルエーテルの73.5部を加えた。

【0118】70℃にまで冷却させた時点で、N,N-ジメチルエタノールアミンの28.5部で以て中和せしめ、さらに、水の238.0部で希釈せしめるということによって、不揮発分が50.3%で、かつ、酸価が26.7なる、ポリエステル樹脂の水溶液を得た。以下、これをポリエステル樹脂(B-2)と略記する。

【0119】実施例1

アミノ樹脂(A-1)の33.3部および水性樹脂(B-1)の60.0部と、エチレングリコールモノブチル

エーテルの2.2部と、水の4.5部と、p-トルエンスルホン酸の0.1部とを混合せしめることによって、不揮発分が50%なるクリアー塗料を調製した。

【0120】さらに、予め、水性樹脂(B-1)の30.0部に対して、「タイベーク CR-93」〔石原産業(株)製の、酸化チタンの商品名〕の25部となるような配合比率において、三本ロールにより練肉せしめるということによって分散ペーストの55.0部と、アミノ樹脂(A-1)の16.7部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの28.3部と、p-トルエンス

ルホン酸の0.1部とを混合せしめることによって、不揮発分が50%なるチタン含有塗料を調製した。

【0121】実施例2～10

アミノ樹脂(A)と、水性樹脂(B)との固形分重量比が、それぞれ、第1表(1)および第1表(2)に示すような配合比率となるように変更した以外は、実施例1と同様にして、各種の塗料を調製した。

【0122】

【表1】

第 1 表 (1)	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
アクリル樹脂 (B-1)	6		6		6	6	6	6
ポリエステル樹脂 (B-2)		6		6				
アミノ樹脂(A-1)	4	4						
アミノ樹脂(A-2)			4	4				
アミノ樹脂(A-3)					4			
アミノ樹脂(A-4)						4		
アミノ樹脂(A-5)							4	
アミノ樹脂(A-6)								4

【0123】《第1表の脚注》表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味するものとする。

【0124】比較例1～4

アミノ樹脂(X)と、水性樹脂(B)との固形分重量比が、第1表(3)に示すような配合割合となるように変

更した以外は、実施例1と同様にして、対照用の、各種の塗料を調製した。

【0125】

【表2】

エーテルの2.2部と、水の4.5部と、p-トルエン
スルホン酸の0.1部とを混合せしめるということによ
って、不揮発分が50%なるクリアー塗料を調製した。

【0120】さらに、予め、水性樹脂(B-1)の3
0.0部に対して、「タイベーク CR-93」〔石原
産業(株)製の、酸化チタンの商品名〕の25部となる
ような配合比率において、三本ロールにより練肉せしめ
るということによって分散ペーストの55.0部と、ア
ミノ樹脂(A-1)の16.7部と、エチレングリコー
ルモノブチルエーテルの28.3部と、p-トルエンス

ルホン酸の0.1部とを混合せしめることによって、不
揮発分が50%なるチタン含有塗料を調製した。

【0121】実施例2～10

アミノ樹脂(A)と、水性樹脂(B)との固形分重量比
が、それぞれ、第1表(1)および第1表(2)に示す
ような配合比率となるように変更した以外は、実施例1
と同様にして、各種の塗料を調製した。

【0122】

【表1】

第 1 表(1)	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
アクリル樹脂 (B-1)	6		6		6	6	6	6
ポリエステル樹脂 (B-2)		6		6				
アミノ樹脂(A-1)	4	4						
アミノ樹脂(A-2)			4	4				
アミノ樹脂(A-3)					4			
アミノ樹脂(A-4)						4		
アミノ樹脂(A-5)							4	
アミノ樹脂(A-6)								4

【0123】《第1表の脚注》表中の各数値は、いずれ
も、重量部数を意味するものとする。

【0124】比較例1～4

アミノ樹脂(X)と、水性樹脂(B)との固形分重量比
が、第1表(3)に示すような配合割合となるように変

更した以外は、実施例1と同様にして、対照用の、各種
の塗料を調製した。

【0125】

【表2】

第 1 表 (2)	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
アクリル樹脂 (B-1)	6		6		6	6
ポリエステル樹脂 (B-2)		6		6		
ブチル化メラミン樹脂 (X-1)	4	4				
メチル化メラミン樹脂 (X-2)			4	4		
ブチル化ベンゾグアナミン樹脂 (X-3)					4	
メチル化ベンゾグアナミン樹脂 (X-4)						4

【0126】《第1表の脚注》表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味するものとする。

【0127】実施例1～10ならびに比較例1～4で得られた、それぞれの塗料について、下記するような要領で以て、塗膜諸物性の試験ならびに塗料の貯蔵安定性の

試験を行なうということによって、評価判定をした。それらの結果を、まとめて、第2表に示す。

【0128】

【表3】

第 2 表 (1)

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
耐 水 性	1	1	2	2	1	2	1	2
耐 食 性	1	1	2	2	1	1	1	1
耐レトルト性	1	1	2	2	1	2	1	2
鉛 筆 硬 度	1	1	1	1	1	1	1	1
加 工 性	1	1	1	1	1	1	1	1
透 明 性	1	1	1	1	1	1	1	1
光 沢	1	1	1	1	1	1	1	1
貯蔵安定性	1	1	1	1	1	1	1	1

【0129】

【表4】

第 2 表 (2)

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
耐 水 性	4	7	4	7	3	3
耐 食 性	3	6	4	7	3	5
耐レトルト性	3	6	3	7	2	6
鉛 筆 硬 度	4	6	4	6	3	3
加 工 性	6	3	7	2	6	7
透 明 性	7	7	3	4	7	3
光 沢	6	5	2	3	6	4
貯蔵安定性	3	3	3	3	3	3

【0130】《諸性能の評価判定の要領》各試験の要領は、次の通りである。

【0131】1. 塗膜物性試験

【0132】クリアー塗料にあっては、厚さが0.23mmなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が5～7マイクロ

メートル(μm)となるようにして、バー・コーターにより、それぞれの塗料を、各別に塗布せしめ、180℃において、10分間という条件で以て加熱乾燥を行ない、次いで、かくして得られたテスト・パネルを、以下に記述するような、種々の試験に供した。

【0133】また、チタン含有塗料にあっては、厚さが0.23mmなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が10～15μmとなるように、バー・コーターを用いて、前記のそれぞれの塗料を塗布せしめ、200℃において、1分間という条件で以て加熱乾燥を行なった。

【0134】次いで、かくして作成されたテスト・パネルについて、塗膜の光沢の評価判定を行なったのちに、引き続いて、それぞれのクリアー塗料を、上記の場合と同様の膜厚となるように塗布せしめ、200℃において、1分間という条件で以て加熱乾燥を行なって種々のテスト・パネルを作成し、以下に記述するような、種々の試験に供した。

【0135】1-1. 耐水性試験

【0136】各テスト・パネルを、沸騰水中に、各別に、30分間のあいだ浸漬したのちの、塗膜の状態を、目視により評価判定した。

【0137】1-2. 耐食性試験

【0138】次のような、それぞれ、試験法(A)ならびに試験法(B)の結果を、併せて、表示した。

【0139】試験法(A)

【0140】素地にまで達するクロス・カットを入れたテスト・パネルを、25℃の温度で、5%食塩水中に浸漬せしめ、クロス・カット部からの、それぞれ、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまでの時間を測定することによって、評価判定をした。

【0141】試験法(B)

【0142】素地にまで達するクロス・カットを入れたテスト・パネルを、JIS Z-2371に準拠した塩水噴霧試験を行なって、クロス・カット部からの、それぞれ、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまでの時間を測定することによって、評価判定をした。

【0143】1-3. 耐レトルト性試験

【0144】高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーブ中に、テスト・パネルを、30分間のあいだ放置したのちの、塗膜の状態を、目視により評価判定した。

【0145】1-4. 鉛筆硬度

【0146】JIS K-5400に準拠して、それぞれ、次に示すような、試験法(C)ならびに試験法(D)に基づく評価判定を行なって、それらの結果を、併せて、表示した。

【0147】試験法(C)

【0148】前述した1-2.の耐食性試験と同様の評価判定を行なった。すなわち、クロス・カット部からの、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまで、25℃の温度で、5%食塩水中に浸漬したテスト・パネル、ならびにクロス・カット部からの、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまで、塩水噴霧試験を行なったテスト・パネルについて、室温での鉛筆引っかかり値を測定することによって、評価判定をした。

【0149】試験法(D)

【0150】前述した1-3.の耐レトルト性試験と同様の評価判定をした。すなわち、高圧スチームで以て130℃にまで昇温したオートクレーブ中に、30分間のあいだ放置したのちのテスト・パネルについて、室温での鉛筆引っかかり値、ならびに80℃の湯中に浸漬した状態での鉛筆引っかかり値を測定することによって、評価判定をした。

【0151】1-5. 加工性

【0152】JIS K-5400に準拠して、デュボン衝撃試験(荷重=500g、撃芯=1/2インチ)ならびにエリクセン試験(6.0mm)を、次のようにして、試験法(E)ならびに試験法(F)に基づく評価判定を行なって、それらの結果を、併せて、表示した。

【0153】試験法(E)

【0154】前述した1-2.の耐食性試験と同様の評価判定を行なった。すなわち、クロス・カット部からの、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまで、25℃の温度で、5%食塩水中に浸漬したテスト・パネル、ならびにクロス・カット部からの、錆またはフクレが、片幅3mmに達するまで、塩水噴霧試験を行なったテスト・パネルについて、デュボン衝撃試験ならびにエリクセン試験を行ない、塗膜の表面の割れを観察することによって、評価判定をした。

【0155】試験法(F)

【0156】前述した1-3.の耐レトルト性試験と同様の評価判定を行なった。すなわち、高圧スチームで以て130℃に昇温したオートクレーブ中に、30分間のあいだ放置したのちのテスト・パネルについて、デュボン衝撃試験ならびにエリクセン試験を行ない、塗膜の表面の割れを観察することによって、評価判定をした。

【0157】1-6. 塗膜の透明性

【0158】クリアー塗料による、それぞれのテスト・パネルを、目視により評価判定した。

【0159】1-7. 塗膜の光沢

【0160】チタン含有塗料による、それぞれのテスト・パネルを、目視により評価判定した。

【0161】2. 塗料の貯蔵安定性試験

【0162】前記した、それぞれの塗料を、40℃の温度において、30日間のあいだ貯蔵したのちの、塗料の状態ならびに粘度の変化などにより、種々の角度から、評価判定をした。

【0163】《諸性能の評価判定の要領》なお、評価判定の基準は、次の通りである。

【0164】

- 1: 優秀
- 2: 良好
- 3: やや良好
- 4: 可 (実用域の限界)

5: やや不良

6: 不 良

7: 劣 悪

【0165】

【発明の効果】本発明に係る水性塗料用組成物および塗

料は、とりわけ、硬化性などにも優れるし、加えて、とりわけ、耐水性、加工性ならびに硬度などにも優れるという、極めて有用性の高い、新規アミノ樹脂を必須の架橋剤成分として含んで成る、水性塗料用組成物を提供することが出来る。

【手続補正書】

【提出日】平成8年8月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 水性塗料用組成物ないしは水性塗料

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

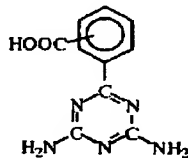
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構造式【1】

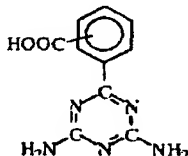
【化1】



で示される2-、3-または4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

【請求項2】 構造式【1】

【化2】

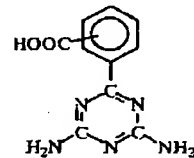


で示される2-、3-または4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびス

ピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂（A）と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

【請求項3】 構造式【1】

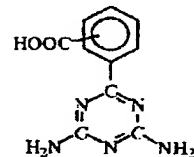
【化3】



で示される2-、3-または4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）の10～80重量部と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）の20～90重量部とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

【請求項4】 構造式【1】

【化4】



で示される2-、3-または4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスビログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂（A）の10～80重量部と、此のアミノ樹脂（A）と反応性を有する基を含む水性樹脂（B）の20～90重量部とを含有することを特徴とする、水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

【請求項5】 前記した2-、3-または4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂（A）

が、これらの2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめて得られるものである、請求項1~4のいずれかに記載の水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

【請求項6】 前記した2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂(A)が、これらの2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物とを用いて得られるアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめて得られるものである、請求項1~4のいずれかに記載の水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

【請求項7】 前記した、アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)が、水酸基とカルボン酸基とを併有した、酸価が約10~約200なる範囲内であり、しかも、水酸基価が約5~約250なる範囲内のものである、請求項1~4のいずれかに記載の水性塗料用組成物ないしは水性塗料。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有する、特定のアミノ樹脂と、此のアミノ樹脂と反応性を有する基を含む水性樹脂とを含有することから成る水性塗料用組成物ないしは水性塗料に関し、とりわけ、耐水性、硬度ならびに加工性などに優れた性質を有するという、極めて実用性の高い水性塗料用組成物ないしは水性塗料に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来型技術に従う限りは、どうしても、水性塗料は疎か、該水性塗料用の組成物(つまり、水性塗料用組成物)への展開

には、自ずと制限があるということである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】したがって、本発明が解決しようとする課題は、基本的には、硬化性にも優れるし、加えて、とりわけ、耐水性、加工性ならびに硬度などにも優れるという、極めて実用性の高い、新規アミノ樹脂を、必須の構成成分として含有することから成る、水性塗料用組成物ないしはを提供しようとするにある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、前述したような従来型技術における未解決課題に対する抜本的な解決策を講ずると同時に、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有する、特定のアミノ樹脂が、望ましい水溶性物ないしは水分散物を与えるということを見出すに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】で示される2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂(A)と、此のアミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料を提供しようとするものであるし、

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】併せて、上掲したような構造式[I]で示される2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピロ

グアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂(A)と、此のアミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料をも提供しようとするものである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】そして、具体的には、それぞれ、前掲したような構造式[I]で示される、これらの2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを単独で、これらを、各別に、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびグリオキザールよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアルデヒド化合物(b)と付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめるということによって得られるアミノ樹脂(A)；あるいは此等の2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物とを用いて得られるアミノ化合物(a)と、

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】上掲したようなアルデヒド化合物(b)と付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめるということによって得られるアミノ樹脂(A)と、該アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料を提供しようとするものである。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本願は、それぞれ、構造式[I]

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】で示される2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂(A)と、該アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料を請求しているというものであるし、

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】上掲したような構造式[I]で示される、これらの2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との混合物(以下、これらを総称して、混合アミノ基含有ないしは混合アミノ基含有系ともいう。)を用いて得られるアミノ樹脂(A)と、該アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料をも請求しているというものであるし、

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】前掲したような構造式[I]で示される、それぞれ、2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂(A)の10~80重量部と、該アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)の20~90重量部とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料をも請求しているというものであるし、

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】前掲したような構造式[I]で示される、それぞれ、2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物ない

しは混合アミノ基含有系化合物を用いて得られるアミノ樹脂(A)の10~80重量部と、該アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)の20~90重量部とを含有することから成る、特定の水性塗料用組成物ないしは水性塗料をも請求しているというものであるし、

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】前掲したような構造式[I]で示される、それぞれ、2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ樹脂(A)が、これらの2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)と付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめるということによって得られるという形の特定の化合物を用いることから成る、水性塗料用組成物ないしは水性塗料をも請求しているというものであるし、

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】前掲したような構造式[I]で示される、それぞれ、2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物を用いて得られるアミノ樹脂(A)が、

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】これらの2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のとの、いわゆる混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物を用いて得られるアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)と付加縮

合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめるということによって得られるという形の特定の化合物を用いることから成る、水性塗料用組成物ないしは水性塗料をも請求しているというものであるし、

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】併せて、前記した、アミノ樹脂(A)と反応性を有する基を含む水性樹脂(B)として、特に、水酸基とカルボン酸基とを併有した、酸価が約10~約200なる範囲内であり、しかも、水酸基価が約5~約250なる範囲内のものであるという特定の水性樹脂を用いることから成る、水性塗料用組成物ないしは水性塗料をも請求しているというものである。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】まず、ここにおいて、前記した(混合)アミノ化合物ないしは(混合)アミノ基含有化合物(a)とは、たとえば、次のような構造式[I]

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】で示される、それぞれ、2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを指称するというものであり、あるいは此等の2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物を指称し、総称するというものである。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】就中、上掲したような構造式[I]で示される、これらの2-、3-または4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドという化合物についてではあるが、上記した

混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物の合成時における単離が行ない易いという処からも、2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの使用が、特に望ましい。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】したがって、本発明において言うアミノ樹脂(A)とは、2-、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するという形の化合物と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめるということによって得られるという形の化合物を指称しているし、

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】さらには、これらの、それぞれ、2-、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、ステログアナミンおよびスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物との、いわゆる混合アミノ基含有化合物ないしは混合アミノ基含有系化合物を用いた形のアミノ化合物(a)と、アルデヒド化合物(b)とを付加縮合せしめると同時に、1価アルコール化合物(c)でエーテル化反応せしめるということによって得られるという形の化合物をも指称しているものである。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】次いで、本発明に係る水性塗料用組成物ないしは水性塗料を調製するに当たって用いられる、前記したアルデヒド化合物(b)とは、主として、ホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびグリオキザールよりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物を指称するというものであるが、当該アルデヒド化合物(b)なる成分も亦、コストならびに反応性などの面から、ホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒドまたはグリオキザールが、単独で以て、あるいは其れらの併

用の形で以て、好ましく使用される。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】さらに、本発明に係る水性塗料用組成物ないしは水性塗料を調製するに当たって用いられる、前記した1価アルコール化合物(c)は、主として、分子中にアミノ基を有する形の化合物(つまり、アミノ化合物)と、アルデヒド基を有する化合物(つまり、アルデヒド化合物)とからの反応生成物を安定化せしめるというために必要なるものであり、それらのうちでも特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソ(iso-)プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブタノール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールもしくはラウリルアルコール、

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】上述のようにして調製される当該アミノ樹脂(A)は、勿論、そのままの状態でも利用し適用することが出来るけれども、通常は、残存する多量の未反応低級アルコール分や、当該アミノ樹脂(A)の合成時あるいは水性化の際において用いているような各種の有機溶剤などを除去せしめるという目的で以て、まず、加熱操作あるいは減圧蒸留などのような、公知慣用の種々の手段により、これらの、いわゆる除去成分を、水と共に沸除去せしめ、次いで、水と容易に混和し得る有機溶剤を併用することによって、安定なる、当該アミノ樹脂(A)の溶液を得ることが可能であるし、かくして得られるアミノ樹脂溶液を利用し適用することも出来る。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】約10重量%未満というような場合には、どうしても、架橋密度が小さくなるという結果、塗膜の、とりわけ、耐水性ならびに硬度などが劣り易くなるし、一方、約80重量%を超えて余りに多くなるというような場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、可撓性などが低下し易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】約20重量%未満というような場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、可撓性などが劣り易くなるし、一方、約90重量%を超えて余りに高くなるというような場合には、どうしても、塗膜の、とりわけ、硬度などが低下し易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】製造例1〔2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの調製例〕

本例は、単に、2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの調製例として、唯一の該化合物のみを取り扱ってはいるけれども、それは、此の2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドそれ自体の単離が行ない易いというものであるためであって、該化合物のみの調製例しか示していない、という理由だけで、その他の異性体である、それぞれ、3-または4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドなる構造を有するアミノ化合物の調製が、決して為し得ないということではなく、唯々、此の2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドで以て、他の異性体をも代表させているのであるということを理解されたい。冷却管、温度計および攪拌装置を備えた、ガラス製の反応容器に、水酸化カリウムの28部を、50℃で以て、1,300部のジメチルスルホキシドに溶解せしめると共に、この溶液に、o-ジニトリルベンゼンの128部およびジシアンジアミドの84部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、3時間のあいだ加熱せしめてから、水の225部をも仕込み、ここに生成した2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾニトリルグアナミンを吸引濾過せしめた。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】このようにして生成した、207部の2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾニトリルを、1,300部のジメチルスル

ホキシドに溶解し、そこへ、メチルスルホン酸の2部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、5時間のあいだ加熱せしめたのち、水の225部を加えて、ここに生成した2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを吸引濾過せしめた。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの47.0部で希釈せしめるということによって、不揮発分が60.3%で、粘度がO-Pで、かつ、色数が1以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂(A-5)と略記する。

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正内容】

【0118】70℃にまで冷却させた時点で、ジメチルエタノールアミンの28.5部で以て中和せしめ、さらに、水の238.0部希釈せしめるということによって、不揮発分が50.3%で、かつ、酸価が26.7なる、ポリエステル樹脂の水溶液を得た。以下、これをポリエステル樹脂(B-2)と略記する。

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正内容】

【0119】実施例1

アミノ樹脂(A-1)の33.3部およびアクリル樹脂(B-1)の60.0部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの2.2部と、水の4.5部と、p-トルエンスルホン酸の0.1部とを混合せしめるということによって、不揮発分が50%なるクリヤー塗料を調製した。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正内容】

【0120】さらに、予め、アクリル樹脂(B-1)の30.0部に対して、「タイベークCR-93」〔石原産業(株)製の、酸化チタンの商品名〕の25部となるような配合比率において、三本ロールにより練肉せしめるということによって得られた分散ペーストの55.0部と、アミノ樹脂(A-1)の16.7部と、エチレン

グリコールモノブチルエーテルの28.3部と、p-トルエンスルホン酸の0.1部とを混合せしめるということによって、不揮発分が50%なるチタン含有塗料を調製した。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正内容】

【0121】実施例2～8

アミノ樹脂(A)と、水性樹脂(B)との固形分重量比が、それぞれ、第1表(1)に示すような配合割合となるように変更した以外は、実施例1と同様にして、各種の塗料を調製した。

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正内容】

【0124】比較例1～6

アミノ樹脂(X)と、水性樹脂(B)との固形分重量比が、それぞれ、第1表(2)に示すような配合割合となるように変更した以外は、実施例1と同様にして、対照用の、各種の塗料を調製した。

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正内容】

【0127】実施例1～8ならびに比較例1～6で得られた、それぞれの塗料について、下記するような要領で、塗膜諸物性の試験ならびに塗料の貯蔵安定性の試験を行なうということによって、多角的に、評価判定した。それらの結果を、まとめて、第2表に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09D 179/00

識別記号

庁内整理番号

FI

C09D 179/00

技術表示箇所